

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-232935

(43)Date of publication of application : 28.08.2001

(51)Int.Cl.

B41M 5/00

B05D 1/06

B05D 5/04

B05D 7/24

B41J 2/01

(21)Application number : 2000-052116

(71)Applicant : **BANDO CHEM IND LTD**

(22)Date of filing : **23.02.2000**

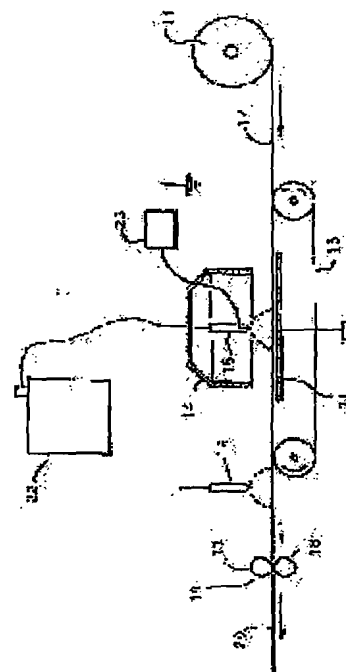
(72)Inventor : ARAI TOSHIO
NISHIFUJI KAZUO

(54) MANUFACTURING METHOD FOR WATER-BASE INK JET RECORDING SHEET

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for manufacturing a water-base ink jet recording sheet, which is excellent in the absorbability and color developability of a water-base ink jet ink and with which a clear, highly dense and, at the same time, precise and stainless image can be produced by a method wherein a smooth surface layer made of fine hydrophilic inorganic particles is produced on an ink accepting layer.

SOLUTION: In order to manufacture the water-base ink jet recording sheet, under the state that a base material is run in a predetermined direction, the base material is dry-coated with powdered paint. Next, the powdered paint is dry-coated with fine hydrophilic inorganic particles. Then, the resultant base material is led to a first heat fixing device consisting of a fixing roller 17 having a predetermined surface temperature and a pressurizing roller 18 so as to be thermally pressurized between the rollers in order to produce the ink accepting layer made of the powdered paint on the base material. At the same time, at the fixing of the surface layer made of the fine hydrophilic inorganic particles on the ink accepting layer, the resin comprising the powdered paint has a melt starting temperature of 70° C or higher and a melt viscosity at 100° C of 20,000 to 1,000,000 poises.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-232935
(P2001-232935A)

(43) 公開日 平成13年8月28日 (2001.8.28)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
B 4 1 M 5/00		B 4 1 M 5/00	B 2 C 0 5 6
B 0 5 D 1/06		B 0 5 D 1/06	E 2 H 0 8 6
	5/04		4 D 0 7 5
	7/24		3 0 2 B
B 4 1 J 2/01	3 0 2	B 4 1 J 3/04	1 0 1 Y
審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 10 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-52116(P2000-52116)

(22) 出願日 平成12年2月23日 (2000.2.23)

(71) 出願人 000003061

バンドー化学株式会社

兵庫県神戸市兵庫区明和通3丁目2番15号

(72) 発明者 新居 俊男

神戸市兵庫区明和通3丁目2番15号 バン
ドー化学株式会社内

(72) 発明者 西藤 和夫

神戸市兵庫区明和通3丁目2番15号 バン
ドー化学株式会社内

(74) 代理人 100079120

弁理士 牧野 逸郎

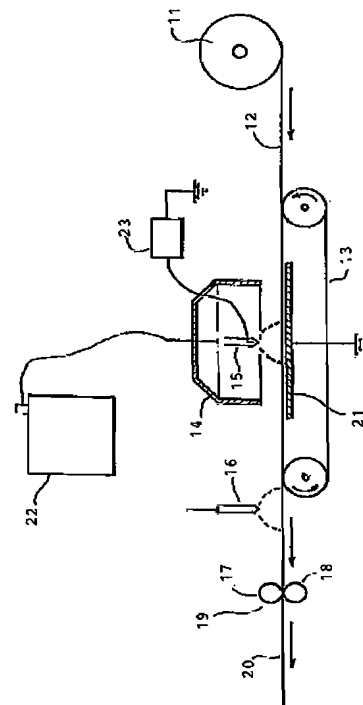
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水性インクジェット記録シートの製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 インク受容層上に親水性の無機微粒子からなる平滑な表面層を形成し、水性インクジェットインクの吸収性と発色性にすぐれ、鮮明で高濃度、かつ、正確で歪みのない画像を形成することができる水性インクジェット記録シートの製造方法を提供する。

【解決手段】 本発明による水性インクジェット記録シートの製造方法は、所定の方向に基材を走行させつつ、この基材上に粉体塗料を乾式塗工し、次いで、その上に親水性の無機微粒子を乾式塗工した後、予め定めた表面温度を有する定着ローラ17と加圧ローラ18とからなる第1の熱定着装置に導き、上記ローラ間で加圧加熱して、上記粉体塗料からなるインク受容層を基材上に形成すると共に、このインク受容層の上に上記親水性の無機微粒子からなる表面層を定着させるにあたり、上記粉体塗料を構成する樹脂が70℃以上の熔融開始温度と、100℃において20000～1000000ボイズの範囲の熔融粘度を有することを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 所定の方向に基材を走行させつつ、この基材上に粉体塗料を乾式塗工し、次いで、その上に親水性の無機微粒子を乾式塗工した後、予め定めた表面温度を有する定着ローラと加圧ローラとからなる第1の熱定着装置に導き、上記ローラ間で加圧加熱して、上記粉体塗料からなるインク受容層を基材上に形成すると共に、このインク受容層の上に上記親水性の無機微粒子からなる表面層を定着させる水性インクジェット記録シートの製造方法において、上記粉体塗料を構成する樹脂が70℃以上の溶融開始温度を有すると共に、100℃において20000～1000000ポイズの範囲の溶融粘度を有することを特徴とする方法。

【請求項2】 粉体塗料が1～30μmの平均粒径を有し、親水性の無機微粒子が1nmから10μmの平均粒径を有する請求項1に記載の水性インクジェット記録シートの製造方法。

【請求項3】 親水性の無機微粒子がシリカ、アルミナ、酸化チタン又は炭酸カルシウムである請求項1に記載の水性インクジェット記録シートの製造方法。

【請求項4】 所定の方向に基材を走行させつつ、この基材上に平均粒径1～30μmの樹脂組成物粒子とこの樹脂組成物粒子の表面を被覆している平均粒径1nmから1μmの親水性の第1の無機微粒子とからなる粉体塗料を乾式塗工し、次いで、その上に親水性の第2の無機微粒子を乾式塗工した後、予め定めた表面温度を有する定着ローラと加圧ローラとからなる熱定着装置に導き、上記ローラ間で加圧加熱して、上記粉体塗料からなるインク受容層を基材上に形成すると共に、このインク受容層の上に上記親水性の無機微粒子からなる表面層を定着させる水性インクジェット記録シートの製造方法において、上記粉体塗料を構成する樹脂が70℃以上の溶融開始温度を有すると共に、100℃において20000～1000000ポイズの範囲の溶融粘度を有することを特徴とする方法。

【請求項5】 親水性の第2の無機微粒子が1nmから10μmの平均粒径を有する請求項4に記載の水性インクジェット記録シートの製造方法。

【請求項6】 親水性の第1の無機微粒子がシリカ、アルミナ、酸化チタン又は炭酸カルシウムである請求項4に記載の水性インクジェット記録シート。

【請求項7】 親水性の第2の無機微粒子がシリカ、アルミナ、酸化チタン又は炭酸カルシウムである請求項4又は5に記載の水性インクジェット記録シート。

【請求項8】 所定の方向に基材を走行させつつ、この基材上に粉体塗料を乾式塗工し、予め定めた表面温度を有する定着ローラと加圧ローラとからなる第1の熱定着装置に導き、上記ローラ間で加圧加熱して、上記粉体塗料からなるインク受容層を基材上に形成し、次いで、このインク受容層の上に親水性の無機微粒子を乾式塗工し、

第2の熱定着装置に導き、ローラ間で加圧加熱して、上記親水性の無機微粒子を前記インク受容層の上に定着させて、表面層を形成する水性インクジェット記録シートの製造方法において、上記粉体塗料を構成する樹脂が70℃以上の溶融開始温度を有すると共に、100℃において20000～1000000ポイズの範囲の溶融粘度を有することを特徴とする方法。

【請求項9】 粉体塗料が1～30μmの平均粒径を有し、親水性の無機微粒子が1nmから10μmの平均粒径を有する請求項8に記載の水性インクジェット記録シートの製造方法。

【請求項10】 親水性の無機微粒子がシリカ、アルミナ、酸化チタン又は炭酸カルシウムである請求項8に記載の水性インクジェット記録シートの製造方法。

【請求項11】 所定の方向に基材を走行させつつ、この基材上に平均粒径1～30μmの樹脂組成物粒子とこの樹脂組成物粒子の表面を被覆している平均粒径1nmから1μmの親水性の第1の無機微粒子とからなる粉体塗料を乾式塗工し、予め定めた表面温度を有する定着ローラと加圧ローラとからなる第1の熱定着装置に導き、上記ローラ間で加圧加熱して、上記粉体塗料からなるインク受容層を基材上に形成し、次いで、このインク受容層の上に親水性の第2の無機微粒子を乾式塗工し、第2の熱定着装置に導き、ローラ間で加圧加熱して、上記親水性の第2の無機微粒子を前記インク受容層の上に定着させて、表面層を形成する水性インクジェット記録シートの製造方法において、上記粉体塗料を構成する樹脂が70℃以上の溶融開始温度を有すると共に、100℃において20000～1000000ポイズの範囲の溶融粘度を有することを特徴とする方法。

【請求項12】 親水性の第2の無機微粒子が1nmから10μmの平均粒径を有する請求項11に記載の水性インクジェット記録シートの製造方法。

【請求項13】 親水性の第1の無機微粒子がシリカ、アルミナ、酸化チタン又は炭酸カルシウムである請求項11に記載の水性インクジェット記録シート。

【請求項14】 親水性の第2の無機微粒子がシリカ、アルミナ、酸化チタン又は炭酸カルシウムである請求項11又は12に記載の水性インクジェット記録シート。

【請求項15】 定着ローラの表面温度が135～205℃の範囲である請求項1、4、8又は11に記載の水性インクジェット記録シートの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、水性インクジェット記録シートの製造方法に関し、詳しくは、水性インクジェットインクの吸収性と発色性にすぐれ、鮮明で高濃度であるのみならず、正確で歪みのない画像を形成することができる水性インクジェット記録シートの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、種々の記録方式が知られているが、近年、ノズルから直接、水性インクを記録紙に向かって吐出させ、付着させて、記録する水性インクジェット記録方式が広く用いられるに至っている。

【0003】この水性インクジェット記録シートは、従来、水溶性又は水膨潤性の樹脂のほか、顔料やその他の添加剤を配合した溶液を基材シート上に湿式塗工し、溶媒を除去し、乾燥させて、上記顔料を分散させた上記樹脂層からなる層をインク受容層として形成し、上記顔料にインク中の着色剤を吸着させると共に、上記樹脂にインク中の水分を吸収させて、インク受容層上に画像を形成している。従って、このようなインクジェット記録シートにおいては、インク受容層の表面が概ね、連続した樹脂層で覆われているので、インクジェットインクの吸収性が低く、インクの乾燥性に劣り、従って、基材シートも、吸水性の高いものに限られる等の問題もある。また、上述したような受容層によれば、インクの発色性も十分ではない。

【0004】更に、このような従来のインクジェット記録シートは、その製造面からみれば、樹脂や顔料、その他の添加剤を含む塗工液を湿式塗工し、乾燥させて、インク受容層を形成するものであるから、溶剤を除去するに際しては、環境への配慮が要求されるのみならず、記録シートの製造費用が高まざるを得ない。

【0005】そこで、最近に至って、例えば、特開平10-203031号公報に記載されているように、普通紙のような適宜の基材上に粉体塗料を例えば静電スプレー法にて乾式塗工し、定着ローラと加圧ローラ（バックアップローラ）とからなる熱定着装置に導き、これらローラ間で加圧加熱し、定着させて、基材上にインク受容層としての粉体塗料からなる樹脂層を形成する方法が提案されている。

【0006】本発明者らは、このような粉体塗料を用いる水性インクジェット記録シートの製造について、更に、鋭意研究した結果、粉体塗料からなるインク受容層の上に親水性の無機微粒子からなる表面層を形成することによって、一層、水性インクジェットインクの吸収性と発色性にすぐれ、鮮明で高濃度の画像を形成する水性インクジェット記録シートを得ることができることを見出した。

【0007】しかし、本発明者らは、このような水性インクジェット記録シートの製造において、粉体塗料を構成する樹脂によっては、インク受容層上に親水性無機微粒子を乾式塗工し、熱定着装置に導き、加圧加熱して、親水性無機微粒子をインク受容層上に定着する際に、熱定着装置の直前において、粉体塗料がその上の無機微粒子を受け入れて定着させることができる程度には溶融せず、無機微粒子が粉体塗料上を滑って、盛り上がった所謂バンクを形成することがある。このようなバンクが形

成されると、無機微粒子は、熱定着装置を通過した後、粉体塗料からなるインク受容層上に表面が凹凸に波打った模様、特に、筋模様を形成する。このような水性インクジェット記録シートにインクジェット記録を行なうときは、画像に歪みを生じて、正確な画像を得ることができない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、粉体塗料を用いる水性インクジェット記録シートの乾式製造における上述したような問題を解決するためになされたものであって、インク受容層上に親水性の無機微粒子からなる平滑な表面層を形成することができ、かくして、水性インクジェットインクの吸収性と発色性にすぐれ、鮮明で高濃度であるのみならず、正確で歪みのない画像を形成することができる水性インクジェット記録シートの製造方法を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明による水性インクジェット記録シートの製造方法は、所定方向に基材を走行させつつ、この基材上に粉体塗料を乾式塗工し、次いで、その上に親水性の無機微粒子を乾式塗工した後、予め定めた表面温度を有する定着ローラと加圧ローラとからなる第1の熱定着装置に導き、上記ローラ間で加圧加熱して、上記粉体塗料からなるインク受容層を基材上に形成すると共に、このインク受容層の上に上記親水性の無機微粒子からなる表面層を定着させる水性インクジェット記録シートの製造方法において、上記粉体塗料を構成する樹脂が70℃以上の溶融開始温度を有すると共に、100℃において20000～1000000ボイズの範囲の溶融粘度を有することを特徴とする。

【0010】好ましくは、所定方向に基材を走行させつつ、この基材上に平均粒径1～30 μ mの樹脂組成物粒子とこの樹脂組成物粒子の表面を被覆している平均粒径1nmから1 μ mの親水性の第1の無機微粒子とからなる粉体塗料を乾式塗工し、次いで、その上に親水性の第2の無機微粒子を乾式塗工した後、予め定めた表面温度を有する定着ローラと加圧ローラとからなる熱定着装置に導き、上記ローラ間で加圧加熱して、上記粉体塗料からなるインク受容層を基材上に形成すると共に、このインク受容層の上に上記親水性の無機微粒子からなる表面層を定着させる水性インクジェット記録シートの製造方法において、上記粉体塗料を構成する樹脂が70℃以上の溶融開始温度を有すると共に、100℃において20000～1000000ボイズの範囲の溶融粘度を有することを特徴とするものである。

【0011】本発明による水性インクジェット記録シートの別の製造方法は、所定方向に基材を走行させつつ、この基材上に粉体塗料を乾式塗工し、予め定めた表面温度を有する定着ローラと加圧ローラとからなる第1の熱定着装置に導き、上記ローラ間で加圧加熱して、上

記粉体塗料からなるインク受容層を基材上に形成し、次いで、このインク受容層の上に親水性の無機微粒子を乾式塗工し、第2の熱定着装置に導き、ローラ間で加圧加熱して、上記親水性の無機微粒子を前記インク受容層の上に定着させて、表面層を形成する水性インクジェット記録シートの製造方法において、上記粉体塗料を構成する樹脂が70℃以上の溶融開始温度を有すると共に、100℃において20000～1000000ボイズの範囲の溶融粘度を有することを特徴とする。

【0012】好ましくは、所定方向に基材を走行させつつ、この基材上に平均粒径1～30 μ mの樹脂組成物粒子とこの樹脂組成物粒子の表面を被覆している平均粒径1nmから1 μ mの親水性の第1の無機微粒子とからなる粉体塗料を乾式塗工し、予め定めた表面温度を有する定着ローラと加圧ローラとからなる第1の熱定着装置に導き、上記ローラ間で加圧加熱して、上記粉体塗料からなるインク受容層を基材上に形成し、次いで、このインク受容層の上に親水性の第2の無機微粒子を乾式塗工し、第2の熱定着装置に導き、ローラ間で加圧加熱して、上記親水性の第2の無機微粒子を前記インク受容層の上に定着させて、表面層を形成する水性インクジェット記録シートの製造方法において、上記粉体塗料を構成する樹脂が70℃以上の溶融開始温度を有すると共に、100℃において20000～1000000ボイズの範囲の溶融粘度を有することを特徴とする。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明において、粉体塗料は、樹脂、好ましくは、疎水性樹脂からなる粒子であり、より好ましくは、着色剤を含む疎水性樹脂組成物からなる粒子であり、特に好ましくは、後述するように、このような疎水性樹脂組成物粒子を親水性の第1の無機微粒子と混合して、上記疎水性樹脂組成物粒子の表面を上記無機微粒子で被覆してなるものである。

【0014】粉体塗料を構成する樹脂は、粉体塗料の種々の成分を粉体にまとめる結着樹脂としての役割と共に、基材上に、インク受容層としての樹脂層を形成して、水性インクジェットインクによる文字や画像の記録に際して、それらを形成する染料や顔料等の着色剤を支持して、上記文字や画像のシートへの記録を可能とするものである。

【0015】粉体塗料を構成する上記樹脂としては、特に、制約されることなく、種々の樹脂を用いることができるが、好ましくは、疎水性樹脂が用いられる。このような疎水性樹脂は、それを構成する素材において、特に限定されるものではないが、脱イオン水の吸水量が自重の0.1倍以下であるものをいい、具体例としては、例えば、飽和ポリエステル樹脂、スチレン・アクリル共重合樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合樹脂、スチレン-ブタジエン共重合樹脂等を挙げることができる。

【0016】上記飽和ポリエステル樹脂として、市販品

を好適に用いることができる。そのような市販品として、例えば、パイロン103、200、290、600（東洋紡績（株）製）、KA-1038C（荒川化学（株）製）、TP-220、235（日本合成化学工業（株）製）、ダイヤクロンER-101、ER-501、FC-172、FC-344、FC-714（三菱レイヨン（株）製）、タフトンNE-382、1110、2155（花王（株）製）等を挙げることができる。

【0017】スチレン・アクリル共重合樹脂は、スチレンと（メタ）アクリル酸エステルとの共重合体であって、具体的には、（メタ）アクリル酸エステルとしては、例えば、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート等を挙げることができる。

【0018】このようなスチレン・アクリル共重合樹脂も、種々の市販品を好適に用いることができる。市販品としては、例えば、ハイマーSBM-100、UNI-3000、TB-1800、TBH-1500（三洋化成工業（株）製）、CPR-100、600B、200、300、XPA4799、4800（三井化学（株）製）等を挙げることができる。

【0019】本発明においては、このような疎水性樹脂は、温度100℃において、20000～100000ボイズの範囲の溶融粘度を有し、更に、70℃以上、好ましくは、70～95℃の範囲の溶融開始温度を有すると共に、45～60℃の範囲のガラス転移温度を有することが好ましい。

【0020】疎水性樹脂の100℃における溶融粘度が20000ボイズよりも小さいときは、粉体塗料を熱定着装置の定着ローラと加圧ローラとの間で加圧加熱したときに、樹脂が過度に流れやすく、インク受容層上の無機微粒子を越えて表面に露出して、定着ローラと融着（オフセット）するおそれがある。他方、疎水性樹脂の100℃における溶融粘度が100000ボイズを越えるときは、溶融樹脂が硬すぎて、インク受容層上に無機微粒子を定着させることが困難である。特に、本発明によれば、疎水性樹脂は、100℃における溶融粘度が20000～60000ボイズの範囲にあるのが好ましい。

【0021】また、本発明によれば、疎水性樹脂の溶融温度が70℃よりも低いときは、粉体塗料の基材への定着時に粉体塗料が完全に溶融し、一体的に連続した層を形成して、粉体塗料の粒子間に隙間が生じず、従って、粉体塗料がその間に部分的に空隙を有しつつ、相互に融着されてなるインク受容層を形成することができない。他方、95℃よりも高いときは、このような樹脂を成分

とする粉体塗料からなるインク受容層の上に親水性の無機微粒子を乾式塗工し、熱定着装置に導いて、ローラ間で加圧加熱しても、粉体塗料がインク受容層の上に上記親水性の無機微粒子を受け入れて固定し、定着するに足りる程度に熔融せず、表面層のインク受容層上への定着が不完全になり、例えば、表面層がインク受容層から剥離しやすい。

【0022】同様に、本発明によれば、粉体塗料を構成する樹脂のガラス転移温度が45℃よりも低いときは、粉体塗料を熔融させ、基材に定着させる際に、粉体塗料がその間に部分的に空隙を有しつつ、相互に融着されてなるインク受容層を形成することができない。他方、ガラス転移温度が60℃よりも高いときは、表面層のインク受容層上への定着が不完全になる。

【0023】本発明によれば、粉体塗料は、好ましくは、着色剤を含む。上記着色剤は、好ましくは、白色のものであり、例えば、酸化チタンが好ましく用いられるが、これに限定されるものではない。着色剤は、基材に所要の地色を与える。白色の着色剤は、基材に白色の地色を与える。着色剤は、得られる樹脂組成物粒子において、通常、1～50重量%、好ましくは、5～40重量%の範囲で用いられる。

【0024】更に、本発明において、樹脂組成物粒子は、必要に応じて、オフセット防止剤を含む。オフセット防止剤は、後述するように、粉体塗料を基材上に乾式塗工した後、加熱して、一部、熔融させて、相互の間に空隙を有しつつ、相互に融着されてなるインク受容層を形成する際にオフセットを起こさないように、必要に応じて、樹脂に配合される。オフセット防止剤としては、通常、融点が50～150℃の範囲にある種々のワックス類が好ましく用いられる。具体的には、例えば、パラフィンワックス、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィンワックス、脂肪酸金属塩、脂肪酸エステル、高級脂肪酸、高級アルコール等を挙げることができる。このようなオフセット防止剤は、通常、得られる樹脂組成物粒子において、0.1～20重量%、好ましくは、0.5～10重量%の範囲で用いられる。

【0025】また、本発明による樹脂組成物粒子は、上記着色剤に加えて、充填剤を含むことができる。充填剤としては、例えば、シリカ、炭酸カルシウム等が用いられる。

【0026】樹脂組成物粒子は、樹脂を、必要に応じて、着色剤、オフセット防止剤等と混合し、これらを、通常、100～200℃程度、好ましくは、130～180℃程度の温度で熔融混練し、冷却した後、粉碎し、分級することによって得られる。本発明によれば、樹脂組成物粒子は、平均粒径が1～30μmの範囲にあり、好ましくは、5～25μmの範囲にある。

【0027】本発明によれば、このような樹脂組成物粒子をそのまま、粉体塗料として用いてもよいが、好まし

くは、このような樹脂組成物粒子と平均粒径1nm～1μmの親水性の無機微粒子とを混合して、樹脂組成物粒子の表面に上記無機微粒子を付着させ、樹脂組成物粒子の表面を被覆させて、これを粉体塗料として用いる。以下、このように、樹脂組成物粒子の表面を被覆している親水性の無機微粒子を親水性の第1の無機微粒子という。

【0028】上記第1の親水性の無機微粒子としては、無機酸化物や無機炭酸塩の微粒子が好ましく用いられる。このような親水性の無機微粒子は、市販品を容易に入手することができる。親水性の無機微粒子の市販品としては、例えば、日本アエロジル（株）製の無水シリカであるアエロジル（登録商標）50、90G、130、200、200V、200CF、200FAD、300、300CF、380、OX50、TT600、MOX80、MOX170、COK84等や、酸化アルミニウムC、二酸化チタンP25等、塩野義製薬（株）製カーブックス（登録商標）シリカFPS-2、FPS-3、FPS-4、FPS-5、FPS-101、CS-5、CS-7、BS-304F、BS-304N等、更に、クラリアントジャパン社製の無水シリカS13、V15、N20、T30、T40等の無機酸化物微粒子を挙げることができる。また、白石工業（株）の炭酸カルシウムであるカルライトKTも上記親水性の無機微粒子として用いることができる。

【0029】本発明によれば、上述したような粉体塗料、特に好ましくは、このように、平均粒径1～30μmの樹脂組成物粒子とこの樹脂組成物粒子の表面を被覆している平均粒径1nmから1μmの親水性の第1の無機微粒子とからなる粉体塗料を基材上に乾式塗工し、定着ローラと加圧ローラとからなる熱定着装置に導き、これらローラ間で加圧加熱して、上記粉体塗料を上記親水性の第1の無機微粒子と共に定着させることによって、粉体塗料の粒子がその間に上記無機微粒子を介在させて、隙間を有しつつ、連なってなる粉体塗料からなる樹脂層をインク受容層として基材上に形成することができる。

【0030】本発明による第1の方法によれば、所定の方向に基材を走行させつつ、この基材上に粉体塗料と親水性の無機微粒子を乾式塗工し、熱定着装置に導いて、上記粉体塗料からなるインク受容層を基材上に形成すると共に、このインク受容層の上に上記親水性の無機微粒子からなる表面層を定着させて、水性インクジェット記録シートを得る。また、本発明による第2の方法によれば、所定の方向に基材を走行させつつ、この基材上に粉体塗料を乾式塗工し、第1の熱定着装置に導いて、上記粉体塗料からなるインク受容層を基材上に形成し、次いで、このインク受容層の上に親水性の無機微粒子を乾式塗工し、第2の熱定着装置に導いて、上記親水性の無機微粒子を前記インク受容層の上に定着させて、表面層を

形成して、水性インクジェット記録シートを得る。

【0031】ここに、本発明によれば、通常、基材を所定の方向に1〜20m/秒の範囲、好ましくは、2〜15m/秒の範囲の一定の速度で走行させつつ、上述したようにして、インク受容層と表面層を形成する。

【0032】また、本発明において、上記熱定着装置は、基材上の粉体塗料（又は後述する親水性の第2の無機微粒子）に接触する定着ロールとこれを裏側から支持する加圧ロールとからなり、定着ロールは、予めその表面温度が135〜205℃、好ましくは、150〜200℃の範囲にあるように加熱されている。必要に応じて、加圧ロールも、表面温度が上記温度範囲に加熱される。

【0033】本発明においては、このようなインク受容層の厚みは、通常、1〜100μmの範囲にあり、好ましくは、2〜80μmの範囲であり、特に好ましくは、5〜50μmの範囲である。また、本発明によれば、粉体塗料がその間に有する空隙は、通常、1nmから200nmの範囲である。

【0034】このような特異な構造を有する樹脂層は、本発明に従って、樹脂組成物粒子に対して所要の割合にて親水性の第1の無機微粒子を配合して粉体塗料とし、これを基材上に乾式塗工し、加熱して、定着させることによって有利に得ることができる。本発明によれば、上記親水性の第1の無機微粒子の割合は、粉体塗料において、通常、0.5〜10重量%の範囲であり、好ましくは、1〜9重量%の範囲であり、最も好ましくは、5〜8重量%の範囲である。しかし、最適には、用いる粉体塗料組成物と無機微粒子のそれぞれの平均粒径に応じて、実験的に決定することができる。

【0035】上記親水性の第1の無機微粒子の配合割合が余りに少ないときは、上記粉体塗料を加熱して、基材上に定着させるときに、粉体塗料の間に上記無機微粒子が実質的に連続した膜を形成し、個々の粉体塗料の粒子の間に介在して、粉体塗料が隙間を有しつつ、連なった樹脂層を形成することができず、延いては、水性インクジェット記録によって得られる画像が濃度において十分でない。他方、余りに多いときは、形成される樹脂層の基材への定着性が悪く、例えば、基材を折り曲げたときに、樹脂層が基材から剥離しやすい。更に、粉体塗料における樹脂組成物粒子の割合が相対的に少なすぎて、インク受容層としての樹脂層に形成される画像濃度が不十分となるおそれもある。

【0036】また、上記親水性の第1の無機微粒子の平均粒径が1nmよりも小さいときは、無機微粒子を比較的多量に用いても、粉体塗料がその間に隙間を有しつつ、連なった樹脂層を形成することができず、他方、平均粒径が1μmよりも大きいときは、このような無機微粒子と樹脂組成物粒子とからなる粉体塗料を基材上に乾式塗工した後、熱定着装置において加熱溶融した際に、

基材上に定着させるのが困難であり、従って、形成された樹脂層が基材から剥離して、得られる水性インクジェット記録シートに欠陥を生じさせ、従って、高品質のインクジェット記録画像を得ることができない。

【0037】本発明によれば、このようにして、粉体塗料を基材上に乾式塗工し、次いで、この粉体塗料の層の上に親水性の第2の無機微粒子を乾式塗工した後、予め定めた表面温度を有する定着ロールと加圧ロールとからなる第1の熱定着装置に導き、上記ロール間で加圧加熱して、基材上の粉体塗料の層とその上の第2の無機微粒子の層とを一体に加圧加熱して、粉体塗料の粒子がその間に上記無機微粒子を介在させて、隙間を有しつつ、連なった樹脂層をインク受容層として基材上に形成すると共に、このインク受容層の上に上記親水性の第2の無機微粒子を定着させて、表面層を形成することによって、水性インクジェット記録シートを得ることができる。

【0038】本発明によれば、このような表面層は、通常、5nmから10μmの範囲であり、好ましくは、10nmから5μmの範囲である。

【0039】ここに、本発明によれば、前述したように、前記粉体塗料を構成する樹脂として、70℃以上の溶融開始温度を有すると共に、100℃において20000〜1000000ポイズの範囲の溶融粘度を有するものを用いるので、熱定着装置に導いてロール間で加圧下に加熱しても、定着ロールの直前で上記親水性の第2の無機微粒子がインク受容層の上で滑って、所謂バンクを形成することがないので、親水性の第2の無機微粒子からなる表面が平滑な表面層を安定して形成することができる。

【0040】本発明において、上記親水性の第2の無機微粒子は、1nmから10μmの範囲の平均粒径を有することが好ましい。親水性の第2の無機微粒子の平均粒径が10μmよりも大きいときは、このような無機微粒子の層を表面に有する水性インクジェット記録シートが得られる画像が正確性に欠ける場合があり、高品質の記録画像を与えることができない場合がある。他方、第2の無機微粒子は、平均粒径が1nmより小さくともよいが、入手の容易性から1nm以上の平均粒径を有するものを用いれば十分である。本発明によれば、親水性の第2の無機微粒子は、その平均粒径は、1〜100nmの範囲にあり、特に好ましくは、1〜50nmの範囲にあるのがよい。

【0041】この親水性の第2の無機微粒子は、前述した親水性の第1の無機微粒子から適宜に選ぶことができる。従って、第1と第2の無機微粒子は、同じでも、相違していてもよい。

【0042】本発明において、基材上に粉体塗料を乾式塗工し、また、親水性の第2の無機微粒子を乾式塗工するには、例えば、静電スプレー法が好ましく用いられ

る。この静電スプレー法は、粉体塗装の一種であるが、具体的には、スプレーガンの先端に微粒子状の粉体塗料を空気にて搬送すると共に、このスプレーガンの先端に組み込んだ針電極に負の高電圧（例えば、 $-50 \sim -90 \text{ kV}$ ）を印加し、上記粉体塗料を負に帯電させ、他方、基材の裏面に接地した電極を沿わせ、かくして、スプレーガンと接地した電極との間に存在する電界によって、上記負に帯電した粉体塗料を上記基材まで運んで静電的に付着させるのである。

【0043】図1は、このような静電スプレー法を用いる本発明の方法の好ましい態様を示す。即ち、ロール11から巻き戻した連続した長尺の基材（例えば、普通紙）12は、搬送ベルト13によってブース14内に案内され、ここで、後述するように、静電スプレー法にて第1のスプレーガン15によって上記粉体塗料が乾式塗工され、次いで、同様に、第2のブース（図示せず）に案内され、第2のスプレーガン16によって第2の無機微粒子が乾式塗工される。このようにして得られた積層シートは、次いで、予め定めた表面温度を有する定着ローラ17と加圧ローラ18とからなる熱定着装置19に導かれ、ここで、加圧下に加熱されて、上記粉体塗料が溶融され、前述したような特別な構造を有するインク受容層としての樹脂層とその上に固定され、定着された第2の無機微粒子からなる表面層とを有するインクジェット記録シート20を得ることができる。この記録シートは、この後、ロールに巻かれるか、又は適宜に裁断される。

【0044】上記搬送ベルト13は、それが搬送する基材に沿って、裏側に接地された（即ち、正極の）電極21を有する。粉体塗料は、貯蔵槽22から圧縮空気にてスプレーガン15に搬送され、他方、このスプレーガンの先端に組み込んだ針電極（図示せず）には、直流電源23によって負の高電圧が印加され、上記粉体塗料は負に帯電する。かくして、粉体塗料は、上記スプレーガンと搬送ベルト上の基材に沿った前記電極との間に存在する電界によって、基材まで運ばれて、これに静電的に付着する。第2の無機微粒子の乾式塗工も同様にして行なわれる。

【0045】本発明によれば、別の方法として、基材上に粉体塗料を乾式塗工し、これを予め定めた表面温度を有する定着ローラと加圧ローラとからなる第1の熱定着装置に導き、上記ローラ間で加圧加熱して、インク受容層を形成した後、このインク受容層の上に更に親水性の第2の無機微粒子を同様に乾式塗工し、これを同様に予め定めた表面温度を有する定着ローラと加圧ローラとからなる第2の熱定着装置に導き、上記ローラ間で加圧加熱して、上記親水性の第2の無機微粒子を上記インク受容層の上に定着させ、かくして、表面層を形成することによっても、水性インクジェット記録シートを得ることができる。

【0046】この場合においても、本発明によれば、前述したように、前記粉体塗料を構成する樹脂として、 70°C 以上、好ましくは、 $70 \sim 95^\circ\text{C}$ の範囲の溶融開始温度を有すると共に、 100°C において $20000 \sim 100000$ ポイズの範囲の溶融粘度を有するものを用いることによって、熱定着装置に導いて加圧下に加熱しても、定着ローラの直前で上記親水性の第2の無機微粒子がインク受容層の上で滑って、所謂バンクを形成することがないので、親水性の第2の無機微粒子からなる表面が平滑な表面層を安定して形成することができる。

【0047】本発明において、基材としては、通常、紙、合成紙、合成樹脂シート等が好ましく用いられる。必要に応じて、金属からなる基材も用いられる。紙は、通常のセルロース繊維からなるものであれば、特に、限定されるものではなく、普通紙のほか、上質紙、コート紙等を含む。普通紙としては、通常のPPCコピー用紙や、このPPCコピー用紙の表面の平滑性を高めるためにカレンダー処理したものや、更には、既に表面処理されている熱転写用ワード・プロセッサ用紙やコート紙等を挙げることができる。合成樹脂シートとしては、例えば、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリアミド等からなるシートを挙げることができる。合成紙としては、例えば、ポリオレフィン樹脂やその他の合成樹脂を樹脂成分とし、これに所要の無機質充填剤等を混合し、押出成形によって得られるものを挙げることができる。特に、基材として紙を用いることによって、本発明による粉体塗料塗工シートやインクジェット記録用受像シートを低廉に製造することができる。

【0048】図2に本発明によるこのようなインクジェット記録用受像シートの好ましい一態様の断面を模式的に示す。個々の粉体塗料31は、疎水性樹脂粒子32とその表面を被覆する親水性の第1の無機微粒子33とからなる。このような粉体塗料31は、基材34上において、その間に上記第1の無機微粒子33が実質的に連なった膜35を介在させつつ、隙間36を有する樹脂層37をインク受容層として形成しており、上記第1の無機微粒子33は、一部が上記樹脂層37の表面に露出して存在している。このような樹脂層37の上に、更に、親水性の第2の無機微粒子38からなる表面層39が形成されている。

【0049】本発明による水性インクジェット記録シートは、このように、好ましくは、表面を親水性の第1の無機微粒子で被覆してなる樹脂組成物粒子からなる粉体塗料がその間に部分的に空隙を有しつつ、相互に融着されてなるインク受容層を基材上に有し、更に、このインク受容層の上に親水性の第2の無機微粒子からなる表面層を有する。

【0050】

【発明の効果】従って、このような水性インクジェット記録シートに水性インクジェットインクが付着すれば、先ず、表面層を形成する親水性の第2の無機微粒子がインク中の染料や顔料からなる着色剤を吸着し、捕捉すると共に、インク中の水分は、上記親水性の第2の無機微粒子によって吸着され、また、粉体塗料の粒子間に介在する親水性の第1の無機微粒子からなる膜に沿って速やかにインク受容層中に浸透して吸収され、更に、第1の無機微粒子によって捕捉され、吸着される。

【0051】しかも、本発明によれば、粉体塗料を構成する樹脂として、70℃以上の熔融開始温度を有すると共に、100℃において20000～100000ポイズの範囲の熔融粘度を有する樹脂を用いるので、熱定装置によって親水性の第2の無機微粒子を粉体塗料の層の上に定着するに際して、この無機微粒子が定着ローラの直前で所謂バンクを形成しないので、水性の第2の無機微粒子からなる表面層を平滑に形成することができる。

【0052】従って、本発明による水性インクジェット記録シートによれば、水性インクの吸収性と発色性とにすぐれ、鮮明で高濃度であるのみならず、正確で歪みのない画像を形成することができる。

【0053】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。用いた樹脂の熔融粘度は、(株)島津製作所製フローテスタCFT-500を用いて、加圧プランジャー断面積1.0cm²、ダイ吐出部長さ1.0mm、ダイ吐出部内径1.0mm、プランジャー加圧荷重98.07N、予熱時間180秒、予熱温度50℃、昇温速度2℃/分の条件の下で測定した。

【0054】実施例1

(粉体塗料の調製) スチレン・アクリル共重合樹脂(三洋化成工業(株)製ハイマーSBM-73F、100℃における熔融粘度40000ポイズ、熔融開始温度90℃、ガラス転移温度57℃)60重量部と白色顔料(石原産業(株)製酸化チタン「タイペークA220」35重量部と共に熔融混練し、冷却した後、粉碎、分級して、平均粒径11.0μmの疎水性樹脂組成物粒子を製造した。この疎水性樹脂組成物粒子95重量部と第1の親水性無機微粒子としての親水性シリカ微粒子(日本アエロジル(株)製200、平均粒径12nm)5重量部を混合攪拌して、粉体塗料を調製した。

【0055】(インクジェット用記録紙の調製とその際のバンクの形成の有無) 図1に示すようにして、長尺の普通紙を基材として、これを所定の方向に5m/秒の速度で走行させつつ、その上に静電スプレー装置にて上記粉体塗料を吹き付け、付着させた後、表面温度160℃の定着ロールを備えた熱定着装置に導いて、加圧下に加熱して、上記粉体塗料を上記普通紙上に定着させると同

時に粉体塗料の粒子を相互に部分的に融着させて、粒子間に隙間を有する厚み20μmの樹脂層をインク受容層として形成した。

【0056】次いで、このインク受容層の上に第2の親水性無機微粒子としての親水性シリカ微粒子(日本アエロジル(株)製200、平均粒径12nm)を静電スプレー装置を用いて吹き付け、付着させた後、上記と同様の表面温度160℃の定着ロールを備えた熱定着装置に導いて、加圧下に加熱して、上記第2の親水性無機微粒子をインク受容層の上に定着させて、厚さ約3μmの表面層を形成し、かくして、本発明による水性インクジェット用記録紙を得た。

【0057】このような水性インクジェット用記録紙の製造において、第2の親水性無機微粒子をインク受容層の上に定着させる際、第2の無機微粒子の状態を観察し、定着ローラの直前で第2の親水性無機微粒子のバンクが生成しているかどうか、目視にて調べた。結果を表1に示す。

【0058】(インクジェット記録特性) 市販のインクジェット方式プリンタ(エプソン製PM-750C)を用い、上記インクジェット用記録紙にインクジェット記録を行なって、インクの吸収性、即ち、インクが弾かれたかどうかを目視にて調べた。また、インクの発色性は、マクベス濃度計(型番RD-914)を用いて、最も濃色の部分の濃度を測定した。これらの結果を表1に示す。画像濃度は、実用上、イエローは1.00以上、マゼンタは1.10以上、シアンは0.55以上、ブラックは1.45以上であることが好ましい。

【0059】実施例2

実施例1において、定着ロールの表面温度を200℃とした以外は、実施例1と同様にして、水性インクジェット用記録紙を得た。これについて、実施例1と同様にして、定着ロールによる第2の無機微粒子の定着の際のバンクの生成の有無とインクの吸収性などを調べた。結果を表1に示す。

【0060】実施例3

実施例1において、粉体塗料の調製の際して、樹脂として、スチレン・アクリル共重合樹脂(三洋化成工業(株)製ハイマーSBM-100、100℃における熔融粘度20000ポイズ、熔融開始温度75℃、ガラス転移温度45℃)を用いると共に、定着ロールの表面温度を180℃とした以外は、実施例1と同様にして、水性インクジェット用記録紙を得た。これについて、実施例1と同様にして、定着ロールによる第2の無機微粒子の定着の際のバンクの生成の有無とインクの吸収性などを調べた。結果を表1に示す。

【0061】実施例4

実施例1において、親水性の第2の無機微粒子として、親水性シリカ微粒子(水澤化学工業(株)製「ミズカシルP-78A、平均粒径3.3μm)を用いた以外は、実

実施例１と同様にして、厚さ $5\mu\text{m}$ の表面層を有する水性インクジェット用記録紙を得た。これについて、実施例１と同様にして、定着ロールによる第２の無機微粒子の定着の際のバンクの生成の有無とインクの吸収性を調べた。結果を表１に示す。

【００６２】実施例５

実施例１において、親水性の第２の無機微粒子として、親水性炭酸カルシウム微粒子（白石工業（株）製「カルライトＫＴ」、平均粒径 $2.6\mu\text{m}$ ）を用いた以外は、実施例１と同様にして、厚さ $5\mu\text{m}$ の表面層を有する水性インクジェット用記録紙を得た。これについて、実施例１と同様にして、定着ロールによる第２の無機微粒子の定着の際のバンクの生成の有無とインクの吸収性を調べた。結果を表１に示す。

【００６３】比較例１

実施例１において、定着ロールの表面温度を 130°C とした以外は、実施例１と同様にして、水性インクジェット用記録紙を得た。これについて、実施例１と同様にして、定着ロールによる第２の無機微粒子の定着の際のバンクの生成の有無とインクの吸収性を調べた。結果を表１に示す。

【００６４】比較例２

実施例１において、定着ロールの表面温度を 210°C とした以外は、実施例１と同様にして、水性インクジェット用記録紙を得た。これについて、実施例１と同様にして、定着ロールによる第２の無機微粒子の定着の際のバンクの生成の有無とインクの吸収性を調べた。結果を表１に示す。

【００６５】

【表１】

	バンク形成の有無	インクの挙動	画 像 濃 度			
			イエロー	マゼンタ	シアン	ブラック
実施例１	なし	シート内に浸透する	1.10	1.14	0.60	1.49
２	なし	シート内に浸透する	1.11	1.15	0.59	1.50
３	なし	シート内に浸透する	1.10	1.13	0.59	1.48
４	なし	シート内に浸透する	1.12	1.14	0.60	1.50
５	なし	シート内に浸透する	1.11	1.14	0.59	1.49
比較例１	あり	シート内に浸透する	0.95	1.05	0.54	1.44
２	なし	シート表面で弾かれる	1.20	1.24	0.65	1.56

【図面の簡単な説明】

【図１】は、本発明によるインクジェット記録シートの製造のための装置構成の一例を示す図である。

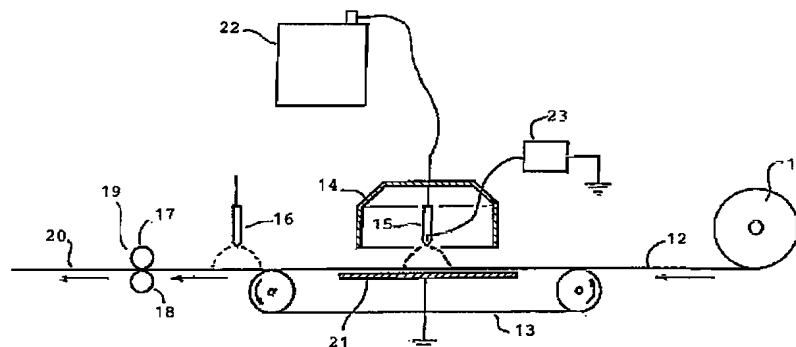
【図２】は、本発明によるインクジェット記録シートの一実施例の断面を示す模式図である。

【符号の説明】

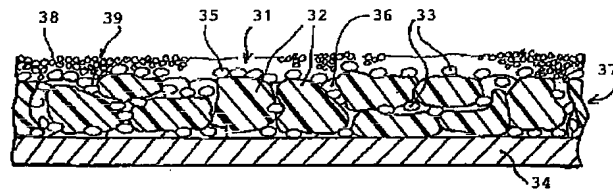
１１…ロール、１２…長尺の基材（例えば、普通紙）、１３…搬送ベルト、１４…ブース、１５…スプレーガ

ン、１６…第２のスプレーガン、１７…定着ローラ、１８…加圧ローラ、１９…熱定着装置、２０…記録シート、２１…電極、２２…貯蔵槽、２３…直流電源、３１…粉体塗料、３２…疎水性樹脂粒子、３３…親水性の第１の無機微粒子、３４…基材、３５…膜、３６…隙間、３７…樹脂層、３８…親水性の第２の無機微粒子、３９…表面層。

【図１】



【図 2】



フロントページの続き

Fターム(参考) 2C056 FC06
2H086 BA13 BA15 BA33 BA36 BA45
BA53
4D075 AA09 AE03 BB29Z CA35
DA04 DC27 EA02 EB01 EB02
EB57